



3-HİDROKSİ-6-[(4-HİDROKSİFENİLAMİNO)METİLEN]SİKLOHEKZA-2,4-DİYENON' IN KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARI ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

*Fatih TEKİN¹, Özkan KALFA, Başak KOŞAR², Cem Cüneyt ERSANLI³

¹Sinop Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Disiplinler Arası Kuantum Sistemleri Modelleme, Sinop, f.tekin@sinop.edu.tr

²Sinop Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalı, Sinop,

³Sinop Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Sinop

ÖZET

Bu çalışmada, bir Schiff bazı bileşiği olan 3-Hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino)metilen]siklohekza-2,4-diyenon (I)' un kuantum kimyasal hesaplamalar ile karakterizasyonu sunulmaktadır. (I) molekülünün keto tautomerik formunun deneysel (X-ışınları) geometrik parametreleri yani bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları teorik geometrik parametre değerleri ile kıyaslanmıştır. Molekülün hem enol hem de keto tautomerik formdaki yapıları için çizgisel olmayan optik özellikleri ve elektronik özellikleri hesaplanmış, 100 K ile 1000 K sıcaklık aralığında termodinamik özellikleri incelenmiş ve doğal bağ orbitali (NBO) analizleri yapılmıştır. Enol ve keto formların elektronik yapıları hesaplanırken farklı çözücü ortamlarının özelliklere etkisinin anlaşılması için hesaplamalar gaz fazında ve kloroform, dikloretan, dimetilsülfoksit ve su gibi çeşitli çözücü fazlarında yürütülmüştür. Bütün kuantum kimyasal hesaplamalar B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) ile yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, keto-enol tautomerizmi, YFT, NBO, çizgisel olmayan optik özellikler.

A QUANTUM CHEMICAL STUDY ON 3-HYDROXY-6-[(4-HYDROXYPHENYLAMINO)METHYLENE]CYCLOHEXA-2,4-DIENONE

ABSTRACT

This work presents a quantum chemical computational study on the tautomeric forms of 3-Hydroxy-6-[(4-hydroxyphenylamino)methylene]cyclohexa-2,4-dienone, (I), an o-hydroxy Schiff base compound. The calculated bond lengths, bond angles and the torsion angles of the keto-amine tautomeric form of the title compound were compared with the experimental counterparts. The second order non-linear optical properties were calculated for both keto-amine and enol-imine tautomeric forms of the molecule. The thermodynamic properties were examined at different temperature values in the range of 100-1000 K. The natural bond orbital (NBO) analysis and optimization in different solvents were processed to understand the electronic structure. B3LYP hybrid functional and the 6-31G(d,p) basis set were used in all the quantum chemical calculations in this work.

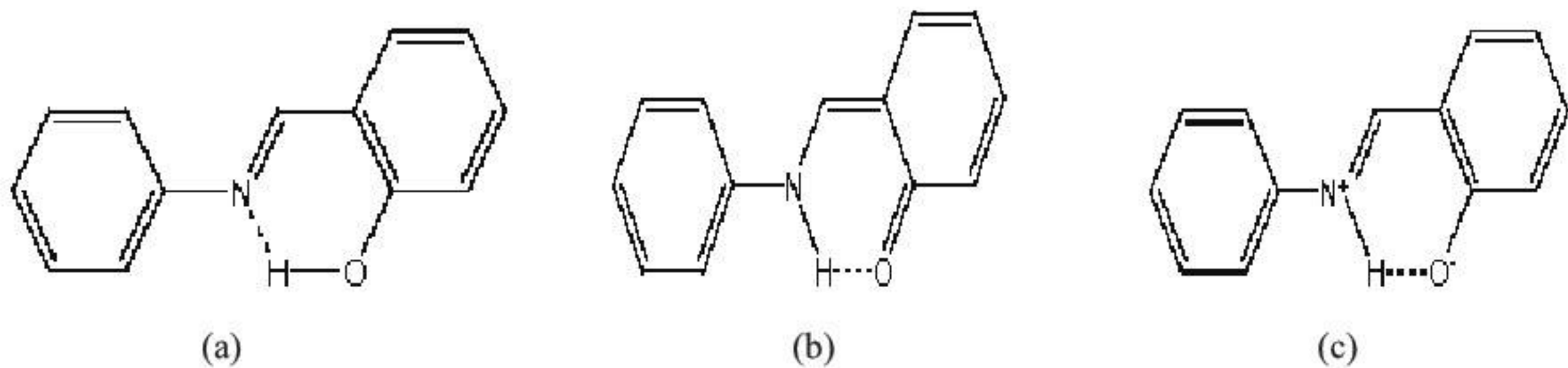
Keywords: Schiff base, keto-enol tautomerism, DFT, NBO, non-linear optical properties.

1.GİRİŞ

Schiff bazları, bir primer amin ve aldehitin reaksiyonu ile oluşturulan bileşiklerdir. En çok çalışılan Schiff bazı sınıfı ise o-hidroksi türevleridir. Schiff bazları fotokromik ve termokromik özellikleri nedeni ile fizikçi ve kimyacıların dikkatini çekmektedir [1].

Fotokromizm gösteren moleküllerin düzlemsel olmadığı ve termokromizm gösterenlerin düzlemsel olduğu öne sürülmüştür [2,3]. Schiff bazları biyolojik etkileri nedeni ile antibiyotikler, antialerjik ürünler, antitümör, antimantar gibi eczacılıkta önemli ilaçların sentezinde başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır [4,5]. Ayrıca yaygın olarak koordinasyon kimyası alanında ligand olarak ve nanoteknolojide yeni organik materyal olarak kullanılır [2,6]. Buna ek olarak, doğrusal olmayan optik özellikleri optik anahtarlar ve veri saklama aygıtları gibi çeşitli elektronik cihazların tasarımı için önem taşımaktadır [7,8]

o-Hidroksi Schiff bazları katı halde enol-imin veya keto-amin tautomerler şeklinde var olabilir. Keto-amin tautomerler zwitteriyonik [9,10] şeklinde de bulunabilir ve keto-amin ile zwitteriyonik moleküller birbirlerinden N^+-H bağ mesafeleri ve aromatik halkaları açısından farklılık gösterir. o-Hidroksi Schiff bazlarının güçlü molekül içi hidrojen bağları üç tür olarak mümkündür: Şekil 1'de (a) O-H...N enol-imin, (b) N-H...O in keto-amin tautomer ve (c) $N^+-H...O^-$ zwitterionik formdaki moleküller için hidrojen bağlarını göstermektedir.



Şekil 1. (a) O-H . . N in enol-imine, (b) N-H . . O in keto-amine tautomerleri ve (c) $N^+-H . . O^-$ in zwitterionik form şekilleri.

Teknolojinin gelişmesi ile birlikte, moleküler sistemlerin elektronik yapısını hesaplamak için kullanılan hesaplama yöntemleri arasında DFT; moleküler geometri, titreşim frekansları, atom yükleri, dipol momentleri vb değerleri deneylerle uyumlu şekilde türetmesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [11,12]. Bu çalışmanın amacı özellikle başlıktaki bileşiğin termodinamik ve ikinci dereceden doğrusal olmayan optik özelliklerini vurgulamaktır. Bu bağlamda burada 3-Hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino)metilen]siklohekza-2,4-diyenon'un elektronik yapısına ilişkin veriler sunulmuştur.

2. MATERYAL VE METODLAR

Hesaplama prosedüründe, molekülün minimum enerjili optimize durumuna B3LYP hibrit fonksiyoneli [13,14] ve 6-31G(d,p) [15,16] temel seti ile ulaşılmıştır. Modelleme için hesaplamalar molekülün keto-amin tautomerik formdaki kristalografik geometrik verilerinden başlatılmıştır [17]. Buna ek olarak söz konusu bileşiğin enol-imin tautomeri aynı teorik optimizasyon şartları ile oluşturulup optimize edilmiştir.

Söz konusu molekülün tautomerleri için optimize edilmiş geometrilerde hiçbir sanal frekans modu elde edilmemiştir ve potansiyel enerji yüzeylerinde gerçek birer minimum değer bulunmuştur. Tüm hesaplamalar kişisel bir bilgisayarda Gaussian03W yazılım paketi ve Gaussview görselleştirme programı kullanılarak yapılmıştır [18]. Molekülün doğrusal olmayan (NLO) optik faaliyetlerini göstermek için doğrusal polarizasyonu ve toplam statik ilk hiperpolarizasyonu moleküler polarizasyonlarından hesaplanmıştır. Doğal bağ orbitali (NBO) analizleri Gaussian03W paketinin NBO3.1 programı kullanılarak gaz fazındaki optimize edilmiş geometrilerle gerçekleştirilmiştir. Son olarak termodinamik fonksiyonlardaki yani entropi, entalpi ve ısı kapasitesindeki değişiklikler enol-imin ve keto-amin tautomerik formlar için farklı sıcaklıklarda incelenmiş ve formüle edilmiştir.

3. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

3-Hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino) metilen] siklohekza -2,4-diyenon monoklinik uzay grubu C2/c'de kristal yapı parametreleri, $a = 13.2578(11) \text{ \AA}$, $b = 7.8772(8) \text{ \AA}$, $c = 20.4502(15) \text{ \AA}$ ve $\beta = 91.369(6)^\circ$ olacak şekilde kristallenmiş ve X-ışını verilerine göre enol-imin tautomerik formu yerine keto-amin tautomerik formu benimsemiştir [19].

Keto-amin formu için deneysel olarak ve hem enol-imin hem de keto-amin tautomerleri için DFT/B3LYP metodu ve 6-31G(d,p) seti ile teorik olarak elde edilmiş bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 1 ve Çizelge 2'de listelenmiştir.

Çizelge 1. Keto formu için gaz ve çeşitli çözücülerde bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının deneysel ve teorik hesaplamaları.

Parametreler	Deneysel	Gaz	Kloroform	Dikloretan	Dimetilsülfoksit	Etanol	Su
	Xray [19]						
<hr/>							
Bağ uzunlukları							
C1-N1	1.4174	1.40476	1.40476	1.40476	1.40476	1.40476	1.40476
C4-O1	1.3568	1.3658	1.3658	1.3658	1.3658	1.3658	1.3658
C7-N1	1.305	1.33205	1.33205	1.33205	1.33205	1.33205	1.33205
C7-C8	1.398	1.39585	1.39585	1.39585	1.39585	1.39585	1.39585
C11-O3	1.3342	1.36060	1.36060	1.36060	1.36060	1.36060	1.36060
C13-O2	1.3101	1.26729	1.26729	1.26729	1.26729	1.26729	1.26729
Bağ Açıları							

C7-C8-C9	119.60	120.278	120.278	120.278	120.278	120.278	120.278
C7-C8-C13	121.79	119.775	119.775	119.775	119.775	119.775	119.775
O2-C13-C12	122.19	122.146	122.146	122.146	122.146	122.146	122.146
O2-C13-C8	119.33	121.613	121.613	121.613	121.613	121.613	121.613
Torsiyon Açılımları							
C1-N1-C7-C8	-179.087	-178.872	-178.872	-178.872	-178.872	-178.872	-178.872
N1-C7-C8-C13	-0.021	-0.083	-0.083	-0.083	-0.083	-0.083	-0.083
C7-C8-C13-O2	2.264	-0.148	-0.148	-0.148	-0.148	-0.148	-0.148

Çizelge 2. Enol form için gaz ve çeşitli çözücü fazlarında bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının değerleri.

Parametreler	Gaz	Kloroform	Dikloretan	Dimetilsülfoksit	Etanol	Su
Bağ uzunlukları						
C1-N1	1.40477	1.40477	1.40477	1.40477	1.40477	1.40477
C4-O1	1.36913	1.36913	1.36913	1.36913	1.36913	1.36913
C7-N1	1.28264	1.28264	1.28264	1.28264	1.28264	1.28264
C7-C8	1.46143	1.46143	1.46143	1.46143	1.46143	1.46143
C11-O3	1.36233	1.36233	1.36233	1.36233	1.36233	1.36233
C13-O2	1.35541	1.35541	1.35541	1.35541	1.35541	1.35541
Bağ Açılımları						
C7-C8-C9	117.567	117.567	117.567	117.567	117.567	117.567
C7-C8-C13	125.444	125.444	125.444	125.444	125.444	125.444
O2-C13-C12	120.715	120.715	120.715	120.715	120.715	120.715

O2-C13-C8	119.045	119.045	119.045	119.045	119.045	119.045
Torsiyon Açılıarı						
C1-N1-C7-C8	-177.161	-177.161	-177.161	-177.161	-177.161	-177.161
N1-C7-C8-C13	2.900	2.900	2.900	2.900	2.900	2.900
C7-C8-C13-O2	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006

Çizelge 1 ve Çizelge 2 den de görüldüğü üzere X-ışını deneysel çalışması ve DFT hesaplamalarından gelen geometriler arasında iyi bir uyum vardır ve farklı çözücülerde bu değerlerin değişmediği gözlenmiştir.

Deneysel olarak 13.52° bulunan halkalar arası açı teorik keto-amin tautomerde 14.13° olarak elde edilmiştir. Düzlemsellikten sapan bu değerlere göre keto-amin tautomerin fotokromik özellik sergilediğini söylemek yanlış olmayacaktır.

Bir molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerinin kuantum kimyası bazlı tahmini, modern iletişim teknolojisi, sinyal işleme ve optik bağlantı materyallerinin tasarımı açısından önemli role sahiptir [20]. Özellikle organik moleküller hızlı NLO yanıt süreleri, yüksek lazer hasar eşikleri, düşük dielektrik sabitleri ve büyük NLO duyarlılığı doğuran akseptör ile donör arasındaki π -elektron bulut hareketi sebebiyle bu alanda yaygın olarak incelenir.

Organik moleküller bu avantajlara sahip olmasına rağmen NLO açısından bazı dezavantajları da vardır. Genellikle bunların düşük ısıl kararlılıkları ve rastgele yönelime çok rahat geçebilmeleri dezavantajdır. Buna ek olarak UV-Vis bölgesindeki düşük enerji geçişleri doğrusal olmayan verimlilik ile optik saydamlık arasında bir dengesizliğe yol açar [21,22]. Ama bu organik moleküllerin ligand olarak kullanımı bu durumun üstesinden gelebilir. Schiff bazı bileşikleri yaygın olarak ligand olarak kullanılan sınıftır [23].

Toplam statik dipol moment, ortalama polarizasyon ve ilk hiperpolarizasyon aşağıdaki matematiksel ifadeler kullanılarak hesaplanabilir [20],

$$\mu_{tot} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2]^{1/2} \quad (3)$$

Söz konusu bileşiğin dipol moment, polarizasyon ile ikinci dereceden kutuplanabilirlik değerleri polar=ENONLY girişi kullanılarak Gaussian03'de B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır ve Çizelge 3'te listelenmiştir.

Çizelge 3. Keto ve enol tautomerik formlar için B3LYP/6-31G(d,p) baz setine göre toplam statik dipol moment, ortalama polarizasyon ve ikinci dereceden kutuplanabilirlik değerleri.

Bileşenler	B3LYP/6-31G(d,p) Keto Form	B3LYP/6-31G(d,p) Enol form
$\mu_i(D)$		
μ_x	0,98478150	0,90182850
μ_y	0,1599892	0,8771847
μ_z	-0,14224230	-0,08909750
M_{tot}	2,561222119	3,205331802
$\alpha_{ij}(^{\circ}A^3)$		
α_{xx}	359,63623270	323,16570930
α_{yy}	153,34333360	147,29397170
α_{zz}	53,79452460	65,13446420
A	25,42580399	22,96077992
$\beta_{ijk} \times 10^{-30} (cm \ e.s.u.^{-1})$		
β_{xxx}	-1656,4866155	1052,9790799
β_{xxy}	314,4438931	-71,8135588
β_{xyy}	-166,0229229	90,1689528
β_{yyy}	38,1366148	-45,9070382
β_{xxz}	41,8998219	88,4110253
β_{yyz}	-8,3807229	-22,2567648
β_{xzz}	-2,9311926	-5,6540977
β_{yzz}	7,0409701	-5,3058527
β_{zzz}	-1,1527558	-0,7910956
β	16,0761	9,90058

Moleküler orbital teorisine göre; moleküller meydana gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturur. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının en yüksek olduğu yerler olarak düşünülebilir [24]. En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir. HOMO enerjisi molekülün elektron verme ($\pi_{donör}$), LUMO enerjisi molekülün elektron alma ($\pi_{akseptör}$) yeteneği olarak tanımlanır [25]. Şekil 2'de başlıkta adı geçen molekül için B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile her iki tautomerik form için hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri görülmektedir



(a) HOMO Enol Form



(b) LUMO Enol Form



(c) HOMO Keto Form



(d) LUMO Keto Form

Şekil 2. HOMO LUMO görselleştirilmiş sunumu.

HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır [26]. Etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Yani ΔE enerji farkı ne kadar küçükse reaksiyon o kadar kolay olacaktır. Bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak aşağıdaki parametreler hesaplanabilir:

İyonizasyon potansiyeli ($I=-E_{\text{HOMO}}$), gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi ($A=-E_{\text{LUMO}}$), gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır. Elektronegatiflik (X), moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade etmektedir. Kimyasal sertlik (η) ise, molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir [27]. Kimyasal yumuşaklık (S) [13] ise yük yoğunluğunun az olması yani molekül içi yük transferleri fazladır. 6-31G(d,p) seti kullanılarak B3LYP metodu ile hesaplanan yukarıda bahsedilen parametreler keto ve enol formlar için Çizelge 4 de listelenmiştir.

$$X = \frac{I+A}{2} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (5)$$

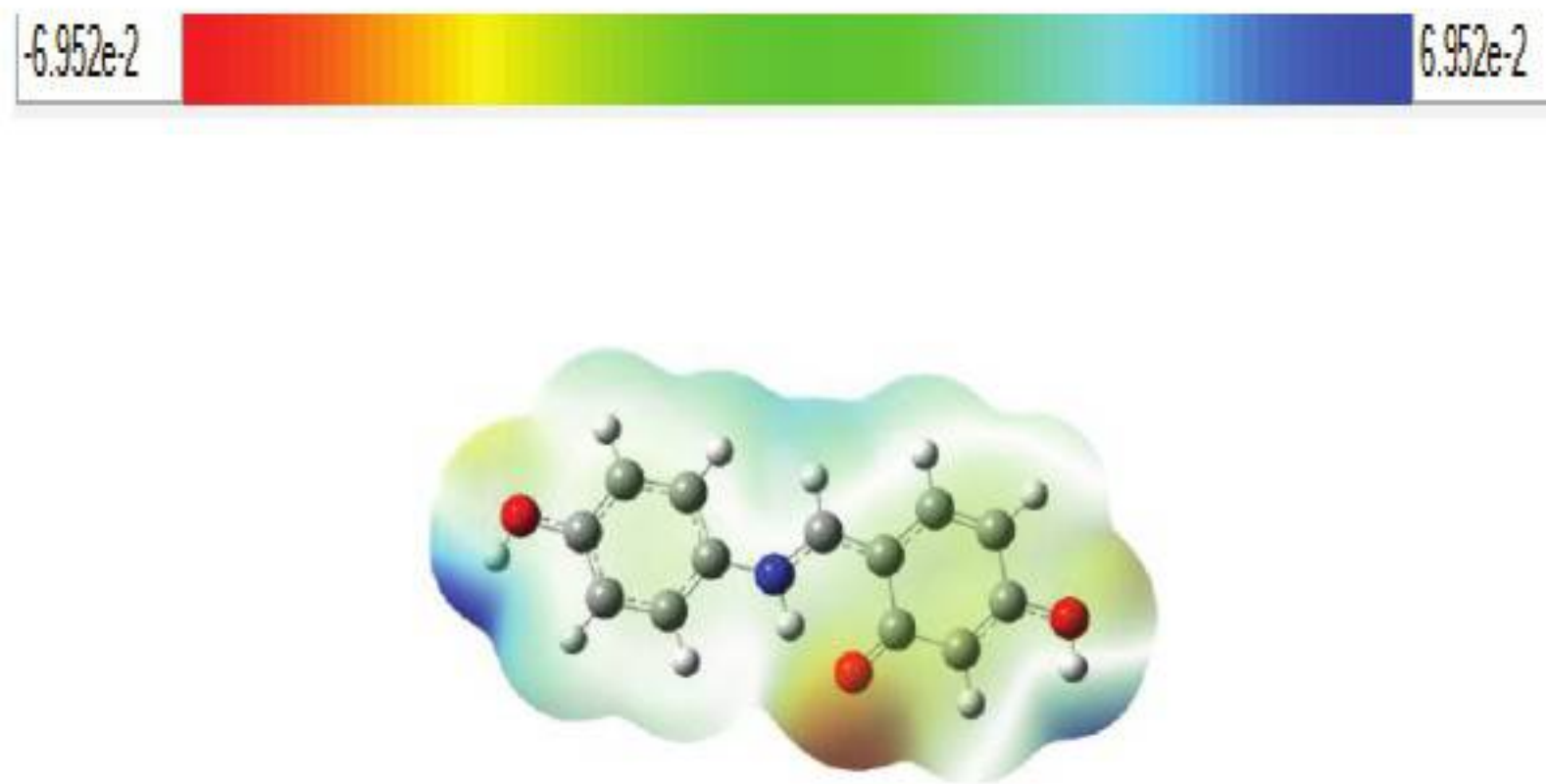
$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (6)$$

Çizelge 4. Keto ve enol tautomerleri için B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde hesaplanan parametreler.

	Keto	Enol
HOMO	-0,190090	-0,189330
LUMO	-0,062470	-0,039940
Gap	3,472718358	4,065110448
n(eV)	1,736359179	2,032555224
I	5,172614266	5,151933605
A	1,699895908	1,086823156
X	3,436255087	3,11937838
η (hardness)	1,736359179	2,032555224
S(softness)	0,287958854	0,245995776

Sabit elektron yoğunluğundan elde edilen elektrostatik potansiyel haritası (MEP) Şekil 3'te gösterilmiştir. Molekülün tümünde elektron yoğunluğu düzgün bir dağılım göstermektedir. MEP haritasında neredeyse nötral olan molekülde elektronca zengin bölge kırmızı ve elektronca fakir bölge mavi renkli olarak görülmektedir. Her zaman olduğu gibi, kırmızı bölgeler en negatif potansiyelleri ve elektronca en zengin

bölgeleri belirtir. Şekil 3 incelendiğinde, nötral form için elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu bölgelerin oksijen atomlarının civarında olduğu ve elektron yoğunluğunun en düşük olduğu bölgelerin N-H bölgesinde olduğu bulunmuştur.



Şekil 3. MEP haritası ve elektron yoğunluğu.

Bir molekülün ilk hiperpolarizasyonu bir molekülün içindeki π -elektron bulutunun hareketiyle de açıklanabilir. NBO analizi, molekül içindeki dolu Lewis tipi (donör) orbitalden boş Lewis tipi (alıcı) orbitale olan elektron akışını anlamak için yardımcı bir araçtır. Yörünge orbitallerinin stabilizasyonu, orbitaller arasındaki etkileşim enerjisi farkı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle etkileşimler güçlü stabilizasyona sahip efektif donör ve efektif alıcılar arasında gerçekleşir. Stabilizasyon enerjisi E , i (donör) $\rightarrow j$ (akseptör) dekolaryasyonu ile aşağıdaki formül ile elde edilir³⁶.

$$E = q_i \frac{F(i,j)}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (7)$$

q_i verici orbitalin doluluğu, ϵ_j ve ϵ_i köşegen elemanları (yörünge enerjileri), $F(i,j)$ ise köşegen olmayan Fock matris elemanıdır. Elektron yoğunluğunun dekolaryasyonunu incelemek amacıyla başlıktaki bileşiğin iki tautomerik formunun NBO analizinde B3LYP/6-31G(d,p) kullanılmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 5 ve Çizelge 6'da listelenmiştir.

Çizelge 5. Keto tautomerik formu için NBO analizi.

Donör	Akseptör	E (kJ mol ⁻¹)	$\epsilon_j - \epsilon_{bi}$ (a.u.)	$F(i, j)_c$ (a.u.)
BD(2)C1-N1	BD*(2)C7-C8	35.73	0.34	0.101
BD(2)C2-C3	LP(1)C4	50.06	0.14	0.091
BD(2)C2-C3	BD*(2)C1-N1	28.97	0.21	0.084
BD(2)C5-C6	LP(1)C4	51.79	0.14	0.094
BD(2)C5-C6	BD*(2)C1-N1	26.77	0.22	0.081
BD(2)C7-C8	BD*(2)C9-C10	23.99	0.30	0.078
BD(2)C7-C8	BD*(2)C13-O2	27.28	0.28	0.080
BD(2)C9-C10	BD*(2)C11-C12	20.21	0.29	0.07
BD(2)C11-C12	BD*(2)C13-O2	28.65	0.28	0.084
LP(1)C4	BD*(2)C2-C3	60.84	0.15	0.105
LP(1)C4	BD*(2)C5-C6	64.96	0.14	0.105
LP(2)O1	LP(1)C4	52.19	0.20	0.121
LP(2)O3	BD*(2)C11-C12	32.75	0.36	0.101
LP(2)O2	BD*(1)C12-C13	14.93	0.82	0.102
LP(2)O2	BD*(1)N1-H1	31.68	0.71	0.136
BD*(2)C1-N1	BD*(2)C2-C3	98.79	0.07	0.097
BD*(2)C1-N1	BD*(2)C5-C6	110.18	0.07	0.097
BD*(2)C1-N1	BD*(2)C7-C8	44.50	0.06	0.061
BD*(2)C7-C8	BD*(2)C9-C10	56.03	0.03	0.066
BD*(2)C13-O2	BD*(2)C11-C12	168.32	0.02	0.079

Çizelge 6. Enol tautomerik formu için NBO analizi.

Donör	Akseptör	E (kJ mol ⁻¹)	$\epsilon_j - \epsilon_{bi}$ (a.u.)	$F(i, j)_c$ (a.u.)
BD(2)C1-C6	BD*(2)C2-C3	21.44	0.28	0.069
BD(2)C1-C6	BD*(2)C4-C5	19.45	0.27	0.065
BD(2)C2-C3	BD*(2)C1-C6	17.07	0.29	0.064
BD(2)C2-C3	BD*(2)C4-C5	21.27	0.28	0.071
BD(2)C4-C5	BD*(2)C1-C6	21.73	0.30	0.072
BD(2)C4-C5	BD*(2)C2-C3	17.55	0.29	0.064
BD(2)C8-C13	BD*(2)C7-N1	17.31	0.29	0.068
BD(2)C8-C13	BD*(2)C9-C10	24.83	0.28	0.076
BD(2)C8-C13	BD*(2)C11-C12	15.98	0.26	0.058
BD(2)C9-C10	BD*(2)C11-C12	25.33	0.27	0.077
BD(2)C11-C12	BD*(2)C8-C13	25.22	0.29	0.079
LP(2)O1	BD*(2)C4-C5	28.21	0.35	0.095
LP(2)O3.	BD*(2)C11-C12	31.39	0.34	0.100
LP(2)O2	BD*(2)C8-C13	32.18	0.34	0.101
BD*(2)C4-C5	BD*(2)C1-C6	276.42	0.01	0.081
BD*(2)C8-C13	BD*(2)C7-N1	104.19	0.02	0.071
BD*(2)C11-C12	BD*(2)C9-C10	195.00	0.02	0.083

Çizelge 7’de tautomerlerin dalga boyları, osilatör güçleri ve geçiş doğaları B3LYP/6-31G(d,p) TD-DFT kullanılarak listelenmiştir.

Çizelge 7. Tautomerlerin elektronik geçiş doğalarının parametreleri.

	λ_{\max} (nm)	En Büyük Katkı	f
Enol form	345.46 nm	HOMO → LUMO	0.4424
Keto form	390.99 nm	HOMO → LUMO	0.3571

Frekans hesaplamalarında moleküler bir sistem için ısı kapasitesinin yanı sıra entalpi ve entropi gibi termal fonksiyonlar da sıfır nokta enerjisi yardımıyla hesaplanabilir. Bu değerler, basınç ve sıcaklık koşulları göz önüne alındığında, sistemin termodinamik kararlılığını tarif eder. Başlıktaki bileşiğin termodinamik özelliklerini tarif etmek için, standart termodinamik fonksiyonlar, ısı kapasitesi ($C_{p,m}^0$), entropi (S_m^0) ve entalpi (H_m^0) tautomerlerin termodinamik istatistik verileri 100-1000 K arasında DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak 6-31G(d,p) baz seti ile hesaplanmıştır ve Çizelge 8'de her iki tautomerik form için listelenmiştir.

Çizelge 8. Keto ve enol tautomerleri için hesaplanan entalpi, entropi ve ısı kapasitesi değerleri.

Keto Form				Enol Form			
T(K)	$C_{p,m}^0$	S_m^0	H_m^0	T(K)	$C_{p,m}^0$	S_m^0	H_m^0
100	20.224	80.940	1,51891018	100	21.067	80.382	1,53788028
200	38.094	101.680	4,6137895	200	39.571	101.969	4,75888911
289.5	56.113	121.071	9,4393414	289.5	57.464	121.911	9,71810064
400	72.954	140.563	16,23715723	400	74.107	141.807	16,65334116
500	86.634	158.810	24,43996795	500	87.573	160.287	24,96031854
600	97.583	175.973	33,87018823	600	98.326	177.604	34,47462516
700	106.344	192.004	44,28057913	700	106.912	193.736	44,95090461
800	113.456	206.949	55,48163263	800	113.871	208.748	56,20027638
900	119.325	220.896	67,32839392	900	119.612	222.736	68,08217823

1000	124.236	233.939	79,71167626	1000	124.421	235.804	80,48930595
$C_{p,m}^0(T) = -1,77275 + 0,22481T - 9,96188 \times 10^{-5}T^2$				$C_{p,m}^0(T) = -30471 + 0,22523T - 1,01569 \times 10^{-4}T^2$			
$R^2=0,999$				$R^2=0,999$			
$S_m^0(T) = 58,71985 + 0,22483T - 4,952 \times 10^{-5}T^2$				$S_m^0(T) = 58,01114 + 0,2322T - 5,45798 \times 10^{-5}T^2$			
$R^2=0,999$				$R^2=0,999$			
$H_m^0(T) = -21,7468 + 0,13018T - 4,11319 \times 10^{-5}T^2$				$H_m^0(T) = -2,61835 + 0,02762T + 5,63011 \times 10^{-5}T^2$			
$R^2=0,901$				$R^2=0,999$			

4. SONUÇ

Bu çalışmada X-ışınları geometrisinin verilerinden başlayarak 3-hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino) metilen]siklohekza-2,4-diyenon'un yoğunluk fonsiyoneli kuramı yardımıyla kuantum kimyasal hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın amaçları, elektron yoğunluğunun dekolizasyonunu hesaplama, molekülün optik ve termodinamik özelliklerini sonraki çalışmalar için öncül olmasıdır. Söz konusu bileşiğin molekül geometrisi için hesaplanan sonuçlar keto-amine tautometrik formu için X-ışınlarından gelen sonuçlar ile iyi bir uyum göstermiştir. İkinci dereceden kutuplanabilirlik değerinin en yüksek dolu ve en düşük moleküler orbitaller arasındaki enerji farkı ile ilişkili olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda doğal bağ orbital analizi ve sınır moleküler orbitallerin maksimum soğurmayı oluşturmaları tautomerlerin doğrusal olmayan optik özelliklerinden kaynaklandığını teyit etmektedir. Her iki tautomerik formun da doğrusal olmayan optik özellikleri içerisinde ikinci dereceden kutuplanabilirlik sabitinin yüksek olması nedeniyle yeni malzemeler sentezlemede yararlı olacakları düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] MD, Cohen, GMJ Schmidt, S, Flavian, *J Chem Soc*, 2041(1964).
- [2] E. Hadjoudis , M. Vitterakis , M. Mavridis, *Tetrahedron*, 43, 1345, (1987).
- [3] Moustakali-Mavridis, I,E. Hadjoudis , A. Mavridis, *Acta Cryst*, B34, 3709 (1978).
- [4] R.H Lozier, R.A Bogomolni,W. Stoeckenius , *J. Biophys*, 15, 955, (1975).
- [5] E. Hodnett, W.J Dunn, *J Med Chem* 13:768, (1970).
- [6]E. Hadjoudis, *Mol Eng*, 5(4),301, (1995).

- [7] AP. Alivisatos, PF. Barbara, AW. Castleman, J. Chang, DA Dixon, ML. Klein, GL. McLendon, JS. Miller, MA. Ratner, PJ. Rossky, SI. Stupp, ME. Thompson, *Advanced Materials* 10(16):1297, (1998).
- [8] L. Dalton, *Adv Polym Sci*, 158:1(2002).
- [9] E. Temel, Ç. Albayrak, O. Büyükgüngör, M. Odabaşoğlu, *Acta Cryst E* 62:o4484,(2006).
- [10] H. Petek, Ç. Albayrak, N. Ocak-İskeleli, E. Ağar, İ. Şenel, *J Chem Cryst* 37:285, (2007).
- [11] T. Ziegler, *Pure Appl Chem* 63:873, (1991).
- [12] PMW. Will, BG Johnson, JA, Pople, MJ. Frisch, *Chem Phys Letters* 197:499, (1992).
- [13] C. Lee, W. Yang, RG. Parr, *Phys Rev B* 37:785, (1988).
- [14] AD Becke, *J Chem Phys* 98:5648, (1993).
- [15] PC. Hariharan, JA. Pople, *Theor Chim Acta* 28:213, (1973).
- [16] R. Ditchfield, WJ. Hehre, JA. Pople, *J Chem Phys* 54:724, 1971.
- [17] B. Koşar, Ç. Albayrak, M. Odabaşoğlu, O. Büyükgüngör, *Acta Cryst E* 61:o2106, (2005).
- [18] MJ. Frisch, *et al.* Gaussian, Inc., CT. Wallingford, (2004).
- [19] B. Koşar, O. Büyükgüngör, Ç. Albayrak ve M. Odabaşoğlu, 3-Hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino) metilen]siklohekza-2,4-diyenon, *Acta Cryst.* (2004). C60, o458-o460.
- [20] D. Sajan, J. Hubert, VS. Jayakumar, J. Zaleski, *J Mol Struct* 785:43, (2006).
- [21] S. Sebastian, N. Sundaraganesan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 75:941, (2010).
- [22] L. Fang, GC. Yang, YQ. Qiu, ZM. Su, *Theor Chem Account* 119:329, (2008).
- [23] A. Karakaş, H. Unver, A. Elmali, *J Nonlinear Optical Physics and Materials* 16:91, (2007).
- [24] D. Avcı, "Heteroatom İçeren Bazı Aromatik Moleküllerin Lineer Olmayan Optik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi", Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, (2009).
- [25] N. Günay, H. Pir, Y. Atalay, "L-Asparaginyum pikrat molekülünün spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi", SAÜ Fen Edebiyat Dergisi, 1(2011).
- [26] K. Fukui, "Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions", *Science* 218, 747-754(1982).
- [27] R. Pearson, "Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry", *J. Org. Chem.*, 54 1423-1430(1989).